Über

Oxy- und Sulfophosphazoverbindungen der aliphatischen Reihe.

Inaugural-Dissertation

zur

Erlangung der Doktorwürde

der

hohen philosophischen Fakultät der Universität Rostock

vorgelegt von

JULIUS HOCHHUT

aus **Frankfurt a. M.**

ACAD. MED. BAT. BIBL.

Rostock.

Rats- und Universitäts-Buchdruckerei von Adlers Erben, G. m. b. H.

1905.

Referent: Herr Professor Dr. Michaelis.

Meinen lieben Eltern!

Einleitung.

Die Einwirkung von Phosphoroxychlorid auf primäre aliphatische Amine und deren salzsauren Salze ist in letzter Zeit vielfach Gegenstand der Untersuchung von A. Michaelis und dessen Schülern gewesen[1]).

Im Phosphoroxychlorid lassen sich die Chloratome nach und nach durch Aminreste ersetzen, und man erhält so drei Reihen von Verbindungen mit den allgemeinen Formeln:

I. Primäre N-Oxychlorphosphine

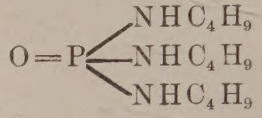
z. B. $O=P\begin{cases}NHC_4H_9\\Cl\\Cl\end{cases}$

II. Sekundäre N-Oxychlorphosphine

$O=P\begin{cases}NHC_4H_9\\NHC_4H_9\\Cl\end{cases}$

[1]) Siehe die Zusammenstellung: Liebigs Annalen 326, S. 129—258.

III. Tertiäre N-Phosphinoxyde



Ratzlaff[1]) erhielt das primäre Äthyl- und Propyl-N-Oxychlorphosphin durch Einwirkung von Phosphoroxychlorid auf die freien Amine. Später gelang es Mentzel[2]), durch Einwirkung von Phosphoroxychlorid auf die salzsauren Salze der aliphatischen Amine diese N-Oxychlorphosphine in fast theoretischer Ausbeute zu erhalten.

Die primären N-Oxychlorphosphine sind farblose Flüssigkeiten von an Phosphoroxychlorid erinnerndem Geruch. Von kaltem Wasser werden sie nur sehr langsam in salzsaures Amin und Phosphorsäure umgesetzt.

Die Chloratome lassen sich sehr leicht durch basische Reste ersetzen.

Mentzel gelangte durch Einwirkung von Anilin resp. Phenylhydrazin auf die primären N-Oxychlorphosphine zu Verbindungen, die den tertiären N-Phosphinoxyden entsprechen und als gemischte N-Phosphinoxyde aufgefasst werden können.

Ebenso leicht lassen sich auch durch Ersatz der Chloratome durch Alkohol oder Phenolreste Verbindungen erhalten, die als Ester der bis jetzt

---

[1]) Inaug.-Diss. Rostock 1901.

[2]) Inaug.-Diss. Rostock 1903.

noch nicht dargestellten primären N-Phosphinsäuren z. B.

$$C_4H_9NHPO\begin{matrix}OH\\OH\end{matrix}$$

aufzufassen sind. Einige dieser Ester finden im zweiten Teile Erwähnung.

Ein Versuch, durch Einleiten trockenen Ammoniaks in ätherische Lösungen der primären N-Oxychlorphosphine die beiden Chloratome durch NH_2-reste zu ersetzen, führte leider zu keinem Resultat. Es schied sich allerdings ein weisses Pulver ab, das als Chlorammonium erkannt wurde, woraus man den Schluss ziehen kann, dass eine Umsetzung nach folgender Gleichung stattgefunden hatte:

$$C_4H_9NHPOCl_2 + 4\,NH_3$$
$$= C_4H_9NHPO\begin{matrix}NH_2\\NH_2\end{matrix} + 2\,NH_4Cl.$$

Diese tertiäre Verbindung konnte jedoch trotz sorgfältiger Abhaltung störender Einflüsse nicht isoliert werden. Die niederen N-Phosphinoxyde sind offenbar sehr leicht zersetzlich, wie es ja auch noch nicht gelang, das Äthylamin-N-Phosphinoxyd zu erhalten.

Durch Einwirkung von $3^1/_2$ Mol. Amin auf 1 Mol. Phosphoroxychlorid in ätherischer Lösung erhielt Ratzlaff[1]) das sekundäre Propylamin-N-Oxychlorphosphin und das sekundäre Isobutylamin-N-Oxychlorphosphin.

[1]) Inaug.-Diss. Rostock 1901.

Mentzel erzielte eine weit grössere Ausbeute, indem er 2 Mol. Amin in ätherischer Lösung auf 1 Mol. des primären N-Oxychlorphosphins wirken liess. Nach derselben Methode erhielt ich das sekundäre Äthylamin-N-Oxychlorphosphin.

Die sekundären N-Oxychlorphosphine sind fest und lassen sich aus wasserfreiem Äther unverändert umkristallisieren. Von Wasser werden sie sehr leicht zersetzt, besonders die Äthylverbindung.

Aus theoretischen Gründen, die später noch näher besprochen werden, wurden von mir die Äthylester der sekundären Propyl- und Isobutylamin-N-Oxychlorphosphine dargestellt.

Durch Einwirkung von 1 Mol. Phosphoroxychlorid resp. Phosphorsulfochlorid auf 6 Mol. Amin in ätherischer Lösung erhielt Mentzel[1]) die tertiären N-Phosphinoxyde resp. Phosphinsulfide neben salzsaurem Amin nach folgender Gleichung:

$$6\,C_4H_9NH_2 + POCl_3 = (C_4H_9NH)_3PO + 3\,C_4H_9NH_2,\,HCl,$$

eine Darstellungsmethode, die sehr gute Ausbeuten liefert.

Mit Ausnahme des Isobutylamin-N-Phosphinoxydes, das eine wachsartige kristallinische Masse darstellt, sind die N-Phosphinoxyde dicke Flüssigkeiten. Die N-Phosphinsulfide hingegen sind fest und zeichnen sich durch ihr grosses Kristallisations-

---

[1]) Inaug.-Diss. Rostock 1903.

vermögen aus, abgesehen von der Amylverbindung, einer dicken Flüssigkeit.

Eine interessante Tatsache, die schon Mentzel[1]) und vor ihm Silberstein[2]) beobachtet hat, ist, dass diese tertiären N-Phosphinoxyde beim Erwärmen 1 Mol. Amin abspalten und so in die Oxyphosphazoverbindungen[3]) übergehen, nach der Gleichung:

$$(C_4H_9NH)_3PO = \begin{matrix} C_4H_9N \\ C_4H_9NH \end{matrix}\!\!>\!PO + C_4H_9NH_2.$$

Der Grundkörper dieser Oxyphosphazoverbindungen ist das Phosphamid

$$O=P\!<\!\begin{matrix} NH_2 \\ NH \end{matrix},$$

welches von Wöhler und Liebig[4]) durch Einwirkung von Ammoniak auf Phosphorpentachlorid und Behandlung der erhaltenen Masse mit Wasser, kohlensaurem Kalium und verdünnter Salpetersäure erhalten und später von Gerhardt[5]) näher

---

[1]) Inaug.-Diss. Rostock 1903.

[2]) Inaug.-Diss. Rostock 1896.

[3]) Der Name „Oxyphosphazoverbindung" zeigt den analogen Bau mit den Diazoverbindungen an, in denen man sich den nicht an Kohlenstoff gebundenen Stickstoff durch das Radikal Phosphoryl (=PO) ersetzt denkt, z. B.

$C_6H_5N=NCl$ Diazobenzolchlorid (nach Kekulés Auffassung)

$C_6H_5N=PO-Cl$ Oxy-Phosphazobenzolchlorid.

[4]) Ann. d. Chem. 11, 139.

[5]) Ann. chem. phys. (3) 18, 188.

untersucht wurde. Wie viele der aromatischen Oxyphosphazoverbindungen, ist es ein weisses, unlösliches Pulver, das von Reagentien nur sehr langsam verändert wird.

In der aromatischen Reihe liegen bereits umfassende Untersuchungen über derartige Oxyphosphazoverbindungen vor, die von A. Michaelis und dessen Schülern, wie Höfker[1]), Silberstein[2]), Danziger[3]), Kahnemann[4]), Securius[5]) ausgeführt worden sind.

Silberstein gelang es, grosse Quantitäten des Oxyphosphazobenzolanilides darzustellen, indem er 1 Mol. Phosphoroxychlorid auf 2 Mol. salzsaures Anilin, mit Xylol als Verteilungsmittel, einwirken liess. Der chemische Vorgang hierbei wird durch folgende Gleichung gekennzeichnet:

$$2\,C_6H_5NH_2,\,HCl + POCl_3 = C_6H_5NHPO{:}NC_6H_5 + 5\,HCl.$$

Diese Art der Darstellung ist in der aromatischen Reihe ganz allgemein. Nach derselben Methode auch aliphatische Oxyphosphazoverbindungen zu erhalten, gelang bis jetzt noch nicht. Es bildeten sich immer harzige Produkte, die eine Reinigung nicht zuliessen.

---

[1]) Inaug.-Diss. Rostock 1895.
[2]) Inaug.-Diss. Rostock 1896.
[3]) Inaug.-Diss. Rostock 1897.
[4]) Inaug.-Diss. Rostock 1897.
[5]) Inaug.-Diss. Rostock 1898.

Weiterhin liessen sich die aromatischen Oxyphosphazoverbindungen dieser Reihe auch aus den sekundären N-Oxychlorphosphinen[1]) durch Abspaltung von HCl erhalten, nach der Formelgleichung:

$$(C_6H_5NH)_2POCl = C_6H_5N:PONHC_6H_5 + HCl.$$

Es lässt sich daher auch annehmen, dass bei der Darstellung des Oxyphosphazobenzolanilides aus dem salzsauren Anilin intermediär das sekundäre N-Oxychlorphosphin gebildet wird und der chemische Vorgang in zwei Phasen verläuft:

I. $2\,C_6H_5NH_2,\ HCl + POCl_3 = (C_6H_5NH)_2POCl + 4\,HCl.$

II. $(C_6H_5NH)_2POCl = C_6H_5N:PONHC_6H_5 + HCl.$

Etwa zur selben Zeit wie Silberstein untersuchte Kärsten[2]) die Einwirkung von Phosphorsulfochlorid auf aromatische salzsaure Amine.

Er liess 2 Mol. Phosphorsulfochlorid auf 1 Mol. salzsaures Anilin wirken. Erhitzte er dieses Gemenge 2—3 Tage auf höchstens 130—140° C., so erhielt er das Sulfophosphazobenzolanilid. Wurde aber dieses Gemenge 8 Tage am Rückflusskühler im Sandbade erhitzt, so erhielt er eine chlorhaltige Verbindung, die er durch Analysen als das

[1]) Silberstein, Inaug.-Diss. 1896, S. 6.

[2]) Inaug.-Diss. Rostock 1895.

Sulfophosphazobenzolchlorid $C_6H_5N=PSCl$ erkannte. Er zeigte so, dass bei der Einwirkung von Phosphorsulfochlorid auf salzsaures Anilin als Zwischenprodukt das Sulfophosphazobenzolanilid entsteht, das bei längerem Erhitzen völlig in das Sulfophosphazobenzolchlorid übergeht.

Für den Verlauf des Vorgangs mögen folgende Gleichungen gelten:

$$\text{I. } 2\,C_6H_5NH_2,\,HCl + 4\,PSCl_3 = \begin{matrix} C_6H_5N \\ C_6H_5NH \end{matrix}\!\!\rangle PS + 3\,PSCl_3 + 5\,HCl.$$

$$\text{II. } \begin{matrix} C_6H_5N \\ C_6H_5NH \end{matrix}\!\!\rangle PS + 3\,PSCl_3 + 5\,HCl. = 2\,C_6H_5N:PSCl + 2\,PSCl_3 + 6\,HCl.$$

Nathanson[1]) war es dann, der versuchte, unter den gleichen Bedingungen das Oxyphosphazobenzolchlorid zu erhalten. Er stiess jedoch auf ungeahnte Schwierigkeiten, denn bei denselben Mengenverhältnissen erhielt er immer das primäre N-Oxychlorphosphin, das sich auch bei sehr langem Erhitzen wegen des Überschusses an Phosphoroxychlorid nicht weiter umsetzte.

Durch Abändern der Versuchsbedingungen derart, dass er auf 1 Mol. salzsaures Anilin 1,2 Mol. Phosphoroxychlorid einwirken liess, erhielt er endlich das Oxyphosphazobenzolchlorid. Jedoch führt diese Methode nicht immer zum Ziele, in andern Fällen ist die Ausbeute eine sehr geringe.

---

[1]) Inaug.-Diss. Rostock 1898.

Die Bildungsweise des Oxyphosphazobenzolchlorides verläuft offenbar in zwei Phasen, indem das primäre Anilin - N - Oxychlorphosphin als Zwischenprodukt auftritt:

$$\text{I. } C_6H_5NH_2, HCl + POCl_3 = C_6H_5NHPOCl_2 + 2HCl.$$

$$\text{II. } C_6H_5NHPOCl_2 + 2HCl = C_6H_5N:POCl + 3HCl.$$

Eine nähere Begründung findet sich im zweiten Teile.

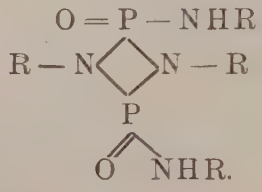
Auf Veranlassung des Herrn Professor Dr. A. Michaelis habe ich in erster Linie versucht, analoge Oxy- und Sulfophosphazoverbindungen in der aliphatischen Reihe darzustellen und ihr Verhalten, besonders gegen Natriumäthylat, näher zu prüfen. Nebenbei wurden von mir noch einige Ester der aliphatischen primären N-Oxychlorphosphine dargestellt.

Eingehende Untersuchungen über die Molekulargrösse dieser Verbindungen, sowohl der aliphatischen wie der aromatischen Reihe, sind in einem besonderen Abschnitt behandelt.

Die Untersuchungen ergaben für die aromatischen Oxy- und Sulfophosphazoverbindungen doppelte Molekulargrösse, für die aliphatischen Verbindungen dieser Reihe aber einfache. Was nun die Konstitution dieser Verbindungen anbetrifft, so ist die Annahme Silbersteins wohl berechtigt, dass den Oxyphosphazoverbindungen ein viergliedriger Ring,

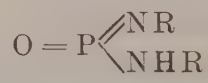
von 2 Phosphor- und 2 Stickstoffatomen gebildet, zugrunde liegt.

Die allgemeine Formel dieser aromatischen Verbindungen ist also folgende:



Die aliphatischen Verbindungen dieser Reihe leiten sich wohl direkt von dem Gerhardtschen Phosphamid ab. Demnach sind sie derart konstituiert, dass ein N-Atom mit zwei Wertigkeiten an das Phosphoratom gebunden ist.

Als allgemeine Formel mag folgende gelten:



Die Bestimmung des Kohlenstoff- und Wasserstoffgehaltes gelang bei den aliphatischen Oxy- und Sulfophosphazoverbindungen immer auf dem gewöhnlichen Wege der Verbrennung. Die Anwendung des Messingerschen Verfahrens war nicht notwendig. Sogar Verbindungen der aromatischen Reihe, wie das

Phosphorsäuretrianilid
$(C_6H_5NH)_3PO$,

das Sulfophosphazotoluolchlorid
$C_7H_7N:PSCl_2$

sowie das Oxyphosphazobenzolchlorid
$C_6H_5N:POCl_2$

liessen sich genau verbrennen, wenn die Substanz vorher mit viel Kupferoxyd und Bleichromat innig gemischt und die Verbrennung auf 5 Stunden ausgedehnt wurde.

Experimenteller Teil.

Einwirkung von Äthylamin auf primäres Äthylamin-N-Oxychlorphosphin.

$(C_2H_5NH)_2POCl$.

18 g Äthylamin-N-Oxychlorphosphin werden in 50 g völlig wasserfreiem Äther gelöst und hierzu unter guter Kühlung 13 g Äthylamin in 30 g wasserfreiem Äther tropfenweise hinzugefügt. Alsdann erhitzt man noch einige Minuten im Wasserbade, um die Reaktion zu vervollständigen, und giesst dann sofort die ätherische Lösung durch ein Filter. Den Äther verjagt man in einem Vakuumexsikkator, den man mit Schwefelsäure und Phosphorsäureanhydrid absolut trocken hält. Die Verbindung bleibt dann in schönen weissen Nadeln zurück, die bei 74° C schmelzen.

Das sekundäre Äthylamin-N-Oxychlorphosphin löst sich in Äther ziemlich leicht, ebenso in völlig wasserfreiem Benzol und Petroläther. Von Wasser wird es schon bei gewöhnlicher Temperatur zersetzt. Sogar die Feuchtigkeit der Luft genügt

schon, um eine Zersetzung zu bewirken, weshalb die Analysen nur annähernde Resultate ergaben.

Chlorbestimmung.

I. 0,1620 g Substanz gaben 0,1422 g AgCl;
II. 0,1834 g Substanz gaben 0,1616 g AgCl.

Berechnet:	Gefunden:	
	I.	II.
Cl = 20,80 %	21,70 %	21,79 %.

Wegen der leichten Zersetzlichkeit des Oxychlorphosphins gelang es, trotz peinlicher Abhaltung von Feuchtigkeit, nicht, den Äthylester desselben zu erhalten.

Isobutyloxyphosphazoisobutylamin.

$$\begin{matrix} C_4H_9N \\ C_4H_9NH \end{matrix}\!\!>\!\!PO.$$

Dasselbe wurde nach Mentzel aus dem Isobutylamin-N-Phosphinoxyd erhalten.

Die tertiären N-Phosphinoxyde haben allgemein die Eigenschaft, beim Erhitzen unter Abspaltung von 1 Mol. Amin in die Oxyphosphazoverbindungen überzugehen. Die Darstellung dieser Oxyphosphazoverbindungen gelingt am besten durch Erhitzen geringer Mengen (höchstens 5 g) des N-Phosphinoxydes in einem tiefangesetzten Destillierkölbchen über freier Flamme. Das frei werdende Amin destilliert über und wird in einem Kölbchen auf-

gefangen. Um eine Verharzung zu vermeiden, ist es notwendig, genau die theoretisch erforderliche Menge Amin abzuspalten, indem man entweder den Rückstand oder das überdestillierte Amin abwägt.

Das Isobutyloxyphosphazoisobutylamin schmilzt bei 271° C. und ist in Äther fast unlöslich. In erwärmtem Chloroform, absolutem Alkohol und Eisessig ist es ziemlich leicht, in Azeton und Benzol schwer löslich. Im Rohre mit Wasser, Alkohol oder Eisessig auf 130° C. erhitzt, bleibt es unverändert.

Aus Eisessig kristallisiert es auch nach wiederholtem Kochen wieder aus.

Elementaranalyse.

0,2116 g Substanz gaben 0,3900 g CO_2 und 0,1901 g H_2O.

Eine Stickstoffbestimmung ergab folgende Werte:

0,2204 g Substanz gaben 28,15 ccm feuchten N bei einer Temperatur von 12,5° C und 757,5 mm Druck.

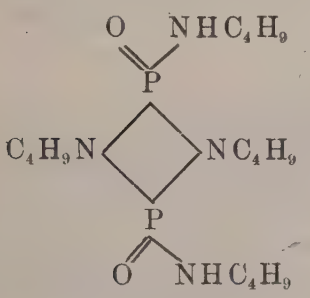
Phosphorbestimmung:

0,1996 g Substanz gaben 0,2881 g $Mg_2P_2O_7$.

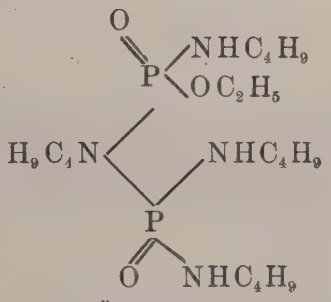
Berechnet:	Gefunden:
C = 50,53 %	50,29 %
H = 10,00 %	10,07 %
N = 14,73 %	15,05 %
P = 16,316 %	16,08 %.

Einwirkung von Natriumäthylat auf Isobutyloxyphosphazo-isobutylamin.

Wenn wir von der Annahme ausgehen, dass den Oxyphosphazoverbindungen der aliphatischen Reihe doppelte Molekulargrösse zukäme, so müsste in dem viergliedrigen Ring eine Bindung durch Addition von Phenol oder Alkohol zu lösen sein, wodurch ein Äthylderivat von nachstehender Konstitution erhalten wurde.



Isobutyloxyphosphazo-isobutylamin.



Äthylderivat der nebenstehenden Verbindung.

Dieser Annahme entsprechend wurden 0,23 g Natrium in absolutem Alkohol gelöst und dieser Lösung in kleinen Portionen 3,8 g Isobutyloxyphosphazoisobutylamin zugegeben.

Bei einem anderen Versuch wurde in eine alkoholische gesättigte Lösung von Na-Äthylat in kleinen Portionen solange Isobutyloxyphosphazoisobutylamin zugegeben, bis sich nichts mehr löste, auch unter Erwärmung nicht mehr.

In beiden Fällen schied sich beim Eingiessen in Wasser ein weisses Pulver aus, das filtriert und gewaschen wurde. Es löste sich in Alkohol und Chloroform leicht, in Äther beim Erwärmen. Aus letzteren kristallisiert es in kleinen Nadeln, die bei 123° C schmelzen.

Die Analysen ergaben folgende Resultate:

Kohlenwasserstoffbestimmung.

I. 0,2188 g Substanz gaben 0,4091 g CO_2 und 0,2072 g H_2O;

II. 0,2133 g Substanz gaben 0,3972 g CO_2 und 0,2040 g H_2O.

Stickstoffbestimmung.

0,1663 g Substanz gaben 17,4 ccm feuchten N bei 14,5° C und 750 mm Druck.

Phosphorbestimmung.

0,1434 g Substanz gaben 0,0689 g $Mg_2P_2O_7$.

Berechnet:		Gefunden:	
Äthylderivat:	Ester:	I.	II.
C = 47,46 %	50,85 %	50,99 %	50,75 %
H = 9,60 %	10,59 %	10,62 %	10,70 %
N = 11,865 %	11,865 %	12,135 %	
P = 14,55 %	13,14 %	12,87 %.	

Es hatte sich also der Äthylester des sekundären Isobutylamin-N-Oxychlorphosphins

$$(C_4H_9NH)_2POOC_2H_5$$

gebildet.

Um den Nachweis der Identität zu liefern, wurde der

Di-isobutylamin-N-Phosphinsäureäthylester

$$\begin{matrix} C_4H_9NH \\ C_4H_9NH \end{matrix}\!\!>\!POOC_2H_5$$

direkt aus dem sekundären N-Oxychlorphosphin dargestellt.

2,5 g sekundäres Isobutylamin-N-Oxychlorphosphin, in völlig wasserfreiem Benzol gelöst, wurden mit 0,9 g Natriumäthylat behandelt. Die Reaktion ging sofort unter Ausscheiden von Kochsalz vor sich. Nach dem Eingiessen in Wasser wurde das Benzol auf dem Wasserbade verdampft, wobei sich der Ester als eine weisse amorphe Masse ausschied, die abfiltriert und gewaschen wurde.

Der so ausgeschiedene Ester wurde nach dem Trocknen aus Äther umkristallisiert und schied sich in kleinen Nadeln vom Schmelzpunkte 123° C. aus. Es unterliegt somit keinem Zweifel, dass die beiden Verbindungen identisch sind.

Der Äthylester des sekundären Isobutylamin-N-Oxychlorphosphins ist in Alkohol, Benzol und Chloroform leicht löslich, in Äther beim Erwärmen. Ebenso ist er in Salzsäure löslich und scheidet sich auf Zusatz von Natronlauge wieder unverändert aus.

Im Anschluss an diese Verbindungen wurden auch der Äthyl- und Phenylester der primären Isobutylamin-N-Phosphinsäure dargestellt.

Einwirkung von Natriumäthylat auf primäres Isobutylamin-N-Oxychlorphosphin.

$$C_4H_9NHPO\begin{matrix}OC_2H_5\\OC_2H_5\end{matrix}.$$

1 g Natrium wurde in absolutem Alkohol gelöst und diese Lösung in kleinen Mengen zu 8 g Isobutylamin-N-Oxychlorphosphin, in 40 g wasserfreiem Äther gelöst, hinzugegeben. Die Reaktion geht sofort unter Ausscheiden von Kochsalz vor sich und wird am Schlusse durch Erwärmen unterstützt. Nach dem Erkalten gibt man noch etwas Äther hinzu, versetzt mit Wasser, und gibt dann noch soviel Kochsalz zu, als sich eben löst.

Die abgehobene ätherische Schicht wird zwölf Stunden über Kaliumkarbonat getrocknet. Nach dem Filtrieren und dem Abdestillieren des Äthers wird das zurückgebliebene Öl im luftverdünnten Raum destilliert.

Der Äthylester des primären Isobutylamin-N-Oxychlorphosphins ist ein leicht bewegliches Öl, das bei 146 ° C und einem Druck von 14 mm siedet. Es löst sich in Äther, Benzol, Chloroform und Petroläther, ebenso in Wasser, aus dem es sich auf Zusatz von Kochsalz wieder ausscheidet.

Verbrennung.

0,2653 g Substanz gaben 0,4445 g CO_2 und 0,2324 g H_2O.

Stickstoffbestimmung.

0,3010 g Substanz gaben 17,5 ccm feuchten N bei 14° C. und 758 mm Druck.

Phosphorbestimmung.

0,2701 g Substanz gaben 0,1495 g $Mg_2P_2O_7$.

Berechnet:	Gefunden:
C = 45,93 %	45,69 %
H = 9,57 %	9,80 %
N = 6,69 %	6,897 %
P = 14,83 %	14,5 %.

Phenolester des primären Isobutylamin-N-Oxychlorphosphins.

$$C_4H_9NHPO\begin{matrix}OC_6H_5\\OC_6H_5\end{matrix}$$

Zu einer ätherischen Lösung von 5 g Oxychlorphosphin werden in kleinen Portionen 6,5 g gepulvertes Phenolnatrium hinzugegeben. Die Reaktion geht unter Erwärmen und Ausscheiden von Chlornatrium vor sich. Nach dem Erkalten fügt man noch etwas Äther hinzu und schüttelt mit verdünnter Natronlauge und dann wiederholt mit Wasser aus. Die abgehobene ätherische Schicht wird 24 Stunden über Kaliumkarbonat getrocknet und dann filtriert. Aus dem Filtrat scheiden sich bald Nadeln aus, die sich strahlenförmig zu Drusen vereinigen.

Der Phenolester des primären Isobutylamin-N-Oxychlorphosphins bildet weisse Nadeln vom Schmelzpunkt 58° C. Er siedet bei 218° C. und 11 mm Druck und löst sich leicht in Äther, Chloroform, Benzol und Petroläther. Gegen verdünnte Säuren und Basen ist er beständig.

Verbrennung.

0,2758 g Substanz gaben 0,1690 g H_2O und 0,6265 g CO_2.

Stickstoffbestimmung.

0,3682 g Substanz gaben 12,2 ccm feuchten N bei 16° C und 764 mm Druck.

Berechnet:	Gefunden:
C = 62,3 %	61,95 %
H = 6,56 %	6,85 %
N = 4,59 %	4,70 %.

Der Phenolester wurde auch noch durch

Einwirkung von Phenol in 10 % Natronlauge auf das Oxychlorphosphin

erhalten. Diese Art der Darstellung ist weit bequemer.

2,5 g Phenol werden in 10 %iger Natronlauge gelöst und unter gutem Kühlen und häufigem Schütteln 5 g Oxychlorphosphin in kleinen Portionen hinzugegeben. Es ist dabei notwendig immer darauf zu achten, dass die Flüssigkeit alkalisch reagiert. Man erwärmt nach einiger Zeit noch etwas, nimmt

das am Boden des Kölbchens angesammelte Öl in Äther auf, schüttelt die ätherische Lösung noch zwei- bis dreimal mit Wasser tüchtig aus und trocknet dieselbe dann 12 Stunden über Kaliumkarbonat. Nach dem Filtrieren und Verjagen des Äthers wird das zurückgebliebene Öl der Destillation im luftverdünnten Raume unterworfen. Der Phenolester geht dann konstant bei 218° C und 11 mm Druck als Öl über, das alsbald kristallinisch erstarrt. Durch Umkristallisieren aus Äther erhält man dann schöne weisse Nadeln oder zu Drusen vereinigte Kristalle vom Schmelzpunkt 58° C.

N-Propyl-Oxyphosphazo-N-Propylamin.

$$\begin{matrix} C_3H_7N \\ C_3H_7NH \end{matrix}\!\!\rangle PO.$$

Es wurde aus dem Propylamin-N-Phosphinoxyd durch Abspalten von 1 Mol. Propylamin erhalten nach der Gleichung

$$(C_3H_7NH)_3PO = C_3H_7NH_2 + \begin{matrix} C_3H_7N \\ C_3H_7NH \end{matrix}\!\!\rangle PO.$$

In einem Kölbchen erhitzt man mit kleiner freier Flamme 8,5 g Propylamin-N-Phosphinoxyd. Dasselbe wird bald dünnflüssig unter roter bis gelber Farbenänderung. Durch vorsichtiges Weitererhitzen destilliert das freiwerdende Propylamin über. Die Abspaltung ist beendet, sobald das Destillat 2,2 g

oder besser der Rückstand im Kölbchen 6,2 g beträgt.

Dieser Rückstand erstarrt zu einer festen Masse, die neben der Oxyphosphazoverbindung noch harzige Bestandteile und unverändertes Phosphinoxyd enthält. Das Ganze löst sich in Äther auf. Auf Zusatz von 300 ccm wasserfreiem Äther scheidet sich alsbald das N-Propyloxyphosphazopropylamin aus, das in reinem Zustande in Äther nur sehr schwer löslich ist. Aus warmem Chloroform kristallisiert es in kleinen Nadeln.

Die Ausbeute war sehr gering. Aus 50 g Propylamin wurden nie mehr als 0,4 g der Oxyphosphazoverbindung erhalten.

Das N-Propyloxyphosphazopropylamin bildet kleine weisse Nadeln, die in warmem Chloroform, Alkohol, Benzol, Eisessig leicht, in kaltem Chloroform, Azeton schwer und in Äther fast gar nicht löslich sind. Es schmilzt bei 213° C.

Elementaranalyse.

0,2264 g Substanz gaben 0,3654 g CO_2 und 0,1920 g H_2O.

Stickstoffbestimmung.

0,2190 g Substanz gaben 33,2 ccm feuchten N bei 21° C und 771 mm Druck.

Phosphorbestimmung.

0,2530 g Substanz gaben 0,1743 g $Mg_2P_2O_7$.

Berechnet:	Gefunden:
C = 44,45 %	44,10 %
H = 9,26 %	9,503 %
N = 17,28 %	17,58 %
P = 19,135 %	19,3 %

Einwirkung von Natriumäthylat auf Propyloxyphosphazopropylamin.

0,12 g trocknes gepulvertes Natriumäthylat wurden in absolutem Alkohol gelöst und in diese Lösung 0,3 g Propyloxyphosphazopropylamin eingetragen. Nach beendeter Reaktion in Wasser gegossen, schied sich ein weisses Pulver ab, das abfiltriert, getrocknet und mehrmals aus Äther umkristallisiert wurde.

Die so erhaltene Verbindung, die aus Äther in kleinen weissen Nadeln kristallisiert, schmilzt bei 108° C.

Eine Verbrennung des Körpers zeigte, dass sich der Äthylester der sek. Propylamin-N-Phosphinsäure

$$(C_3H_7NH)_2POOC_2H_5$$

gebildet hatte.

Verbrennung.

0,1634 g Substanz gaben 0,1536 g H_2O und 0,2744 g CO_2.

Berechnet: für	Berechnet: für	Gefunden:
$\left(\begin{matrix}C_3H_7N\\C_3H_7NH\end{matrix}\!\!>\!PO\right)C_2H_5OH$	$(C_3H_7NH)_2POOC_2H_5$	
C = 45,41 %	46,2 %	45,8 %
H = 9,73 %	10,10 %	10,51 %.

Zum Vergleich wurde der

Di-propylamin-N-Phosphinsäureäthylester

$$\begin{matrix}C_3H_7NH\\C_3H_7NH\end{matrix}\!\!>\!POOC_2H_5$$

direkt aus dem sekundären Propylamin-N-Oxychlorphosphin dargestellt.

0,4 g des sekundären Oxychlorphosphins wurden in völlig wasserfreiem Benzol gelöst und festes gepulvertes Natriumäthylat eingetragen. Die Reaktion ging unter Abscheidung von Kochsalz vor sich und wurde am Ende durch gelindes Erwärmen auf dem Wasserbade unterstützt. Das Kochsalz wurde alsdann in Wasser gelöst und das Benzol auf dem Dampfbade verjagt, wobei sich der Ester als weisse, etwas klebrige Masse ausschied. Durch Filtrieren wurde letztere auf einem Filter gesammelt, mehrmals gewaschen und auf einer Tonplatte getrocknet.

Aus Äther mehrmals umkristallisiert, schied sich der Ester in kleinen Nadeln ab, die bei 108° C schmolzen.

Eine Stickstoffbestimmung ergab folgende Daten:

0,1490 g Substanz gaben 17,2 ccm feuchten N bei 18° C und 769 mm Druck.

	Berechnet:		Gefunden:
	a. Äthylderivat	b. Ester	
N =	15,13 %	13,46 %	13,7 %.

Äthylester des primären Propylamin-N-Oxychlorphosphins.

$$C_3H_7NHPO\begin{matrix}OC_2H_5\\OC_2H_5.\end{matrix}$$

1,4 g Natrium werden in absolutem Alkohol gelöst und diese Lösung tropfenweise unter häufigem Umschütteln zu 5 g Propylamin-N-Oxychlorphosphin, in 50 g wasserfreiem Äther, hinzugefügt. Die Esterbildung geht sofort unter Erwärmen und Ausscheiden von Kochsalz vor sich. Nach dem Erkalten fügt man noch etwas Äther hinzu, versetzt dann mit Wasser, mit dem man, nach Zusatz der nötigen Kochsalzmenge, im Scheidetrichter schüttelt. Die abgehobene ätherische Schicht wird mit Kaliumkarbonat getrocknet, der Äther entfernt und der Rückstand im luftverdünnten Raume destilliert.

Der Äthylester des primären Propylamin-N-Oxychlorphosphins ist eine angenehm riechende, leicht bewegliche Flüssigkeit und siedet bei 112° C

unter 8 mm Druck. Er löst sich in Äther, Alkohol, Chloroform, Petroläther, Benzol sehr leicht. Auch in Wasser ist er löslich und scheidet sich auf Zusatz von Kochsalz wieder aus.

Die Äthylester der primären N-Oxychlorphosphine zeichnen sich alle durch einen angenehmen aromatischen Geruch aus.

Verbrennung.

0,2183 g Substanz gaben 0,1973 g H_2O und 0,3462 g CO_2.

Berechnet:	Gefunden:
C = 43,52 %	43,26 %
H = 9,34 %	9,59 %.

Phenolester des primären Propylamin-N-Oxychlorphosphins.

$$C_3H_7NHPO\begin{cases}OC_6H_5\\OC_6H_5.\end{cases}$$

10 g Phenol wurden in einem Überschuss von 10 %iger Natronlauge gelöst und zu dieser Lösung unter guter Kühlung und häufigem Umschütteln in kleinen Portionen 20 g Propylamin-N-Oxychlorphosphin hinzugegeben und alsdann die Reaktion durch Erwärmen auf dem Wasserbade zu Ende geführt. Die Lösung muss bis zum Ende alkalisch sein. Der Ester sammelt sich als dickes Öl am Boden des Gefässes an. Er wird in Äther auf-

genommen, im Scheidetrichter mit verdünnter Natronlauge mehrmals durchgeschüttelt und die abgehobene ätherische Schicht über Kaliumkarbonat getrocknet. Nach dem Filtrieren und Entfernen des Äthers wird der Rückstand im luftverdünnten Raume destilliert.

Der Phenolester des primären Propylamin-N-Oxychlorphosphins ist ein schwach gelbes geruchloses, dickes Öl, das bei 208° unter 8 mm Druck konstant siedet. Er löst sich leicht in Äther, Alkohol, Benzol, Petroläther, Chloroform. In Wasser ist er unlöslich und wird auch von verdünnten Säuren und Basen nicht angegriffen.

Verbrennung.

0,2796 g Substanz gaben 0,1605 g H_2O und 0,6307 g CO_2.

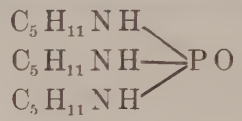
Stickstoffbestimmung.

0,2994 g Substanz gaben 13 ccm feuchten N bei 16° C und 762 mm Barometerstand.

Berechnet:	Gefunden:
C = 61,85 %	61,52 %
H = 6,19 %	6,42 %
N = 4,81 %	5,14 %.

Zur Darstellung des Amyloxyphosphazoamylamins war es notwendig, erst das

tertiäre Amylamin-N-Phosphinoxyd



zu erhalten.

Unter guter Kühlung tropft man allmählich etwas mehr als 6 Mol. Amylamin (berechnet 26,2 g, angewandt 28 g), in 31 g völlig wasserfreiem Äther gelöst, zu einem Mol. (7,5 g) Phosphoroxychlorid, in 40 g wasserfreiem Äther gelöst. Nach dem Zutropfen des Amylamins wird das Reaktionsgemenge in einem Kölbchen am Rückflusskühler eine Stunde auf dem Wasserbade erhitzt und nach dem Erkalten in viel kaltes Wasser gegossen, worin sich das ausgeschiedene salzsaure Amylamin löst und die ätherische Lösung des Phosphinoxydes abgehoben werden kann. Die allmähliche Lösung wird zwei- bis dreimal im Scheidetrichter mit Wasser tüchtig durchgeschüttelt und nach dem Abheben 24 Stunden über Kaliumkarbonat getrocknet, alsdann filtriert und der Äther im Wasserbade abdestilliert. Es bleibt eine farblose dicke, vollkommen chlorfreie Flüssigkeit zurück, die im evakuierten Schwefelsäureexsikkator dickflüssiger wird, aber nicht erstarrt.

Das Amylamin-N-Phosphinoxyd bildet ein farbloses dickflüssiges Öl. Es ist vollkommen beständig gegen kaltes Wasser und löst sich leicht in Chloroform, Äther, Alkohol und Benzol. Bei etwa

— 6° C erstarrt es zu einer farblosen, von strahlenförmigen Kristallen durchsetzten Masse.

Elementaranalyse.

0,2612 g Substanz gaben 0,2811 g H_2O und 0,5622 g CO_2.

Stickstoffbestimmung.

0,2536 g Substanz gaben 29,9 ccm feuchten N bei 16° C und 766 mm Druck.

Phosphorbestimmung.

0,2362 g Substanz gaben 0,0829 g $Mg_2P_2O_7$.

Berechnet:	Gefunden.:
C = 59,01 %	58,7 %
H = 11,80 %	12,08 %
N = 13,77 %	14,04 %
P = 10,16 %	9,78 %.

Versuch zur Darstellung des Amyl-Oxyphosphazoamylamins.

1,65 g Amylamin-N-Phosphinoxyd wurden in einem kleinen Kölbchen mit kleiner freier Flamme erhitzt. Es tritt eine Farbenänderung von gelb in grün und dann in rot ein, bis die Flüssigkeit wieder gelb wird. Alsdann beginnt auch die Abspaltung des Amylamins, die beendet ist, sobald der Rückstand im Kölbchen 1,1 g beträgt. Der Rückstand löste sich in warmem Äther, aus dem auf Zusatz

von viel Äther ein weisses Pulver ausfiel, das sich alsbald als harzige Masse am Boden des Gefässes ansammelte. Nach dem Abgiessen des Äthers wurde die unlösliche Masse im evakuierten Schwefelsäure-exsikkator nach längerem Stehen glasig fest, zerfloss aber sofort wieder an der Luft. Trotz mehrfacher in geeigneter Weise abgeänderter Versuche gelang es nicht, ein festes Produkt zu erhalten. Unter anderem wurde die Abspaltung im luftverdünnten Raume und im Kohlensäurestrome ausgeführt; auch ein vorsichtiges Erhitzen im Ölbade gab kein besseres Resultat.

Die ausgeführten Analysen ergaben folgendes:

Verbrennung.

0,2753 g Substanz gaben 0,2712 g H_2O und 0,5610 g CO_2.

Stickstoffbestimmung.

0,3028 g Substanz gaben 33,2 ccm feuchten N bei 16° C und 770 mm Barometerstand.

Berechnet:	Gefunden:
C = 55,05 %	55,58 %
H = 10,55 %	11,02 %
N = 12,84 %	13,15 %.

Das Abwägen der Substanz wurde in der Weise vorgenommen, dass dieselbe auf einem gewogenen Schiffchen im evakuierten Exsikkator zum Erstarren gebracht und dann gewogen wurde.

Einwirkung von Na-Äthylat auf das primäre Amylamin-N-Oxychlorphosphin.

$$C_5H_{11}NHPO\begin{matrix}OC_2H_5\\OC_2H_5.\end{matrix}$$

1,3 g Natrium werden in absolutem Alkohol gelöst und diese Lösung in kleinen Portionen zu einer Lösung von 5 g des Oxychlorphosphins in wasserfreiem Äther hinzugegeben. Die Reaktion verläuft in analoger Weise wie bei der Isobutylverbindung unter Kochsalzausscheidung und wird durch Erwärmen auf dem Wasserbade zu Ende geführt. Nach dem Erkalten fügt man noch etwas Äther hinzu. Durch Zusatz von wenig Wasser wird das Kochsalz gelöst und durch Aussalzen der zum Teil in Wasser gelöste Ester an den Äther abgegeben. Die abgehobene ätherische Schicht wird 24 Stunden über Kaliumkarbonat getrocknet, nach dem Filtrieren der Äther verjagt und das zurückgebliebene Öl im luftverdünnten Raume destilliert.

Der Äthylester des primären Amylamin-N-Oxychlorphosphins ist ein schwach gelb gefärbtes, leicht bewegliches Öl, das bei 185° C unter 25 mm Druck konstant siedet.

Er ist in Äther, Benzol, Chloroform, Petroläther leicht löslich, ebenso in Wasser, aus dem er wieder ausgesalzen werden kann.

Verbrennung.

0,2136 g Substanz gaben 0,1911 g H_2O und 0,3773 g CO_2.

Stickstoffbestimmung.

0.3122 g Substanz gaben 17,2 ccm feuchten N bei 18° C und 766 mm Barometerstand.

Berechnet:	Gefunden:
C = 48,43 %	48,18 %
H = 9,87 %	10,01 %
N = 6,28 %	6,51 %.

Einwirkung von Natriumäthylat auf das primäre Äthylamin-N-Oxychlorphosphin.

$$C_2H_5NHPO\begin{matrix}OC_2H_5\\OC_2H_5\end{matrix}$$

0,25 g Natrium werden in einem Überschusse von absolutem Alkohol gelöst und hierzu in kleinen Mengen 8 g des entsprechenden Oxychlorphosphins, in wasserfreiem Äther gelöst, hinzugefügt. Die Reaktion geht sofort unter Erwärmen und Ausscheiden von Chlornatrium vor sich. Nach dem Erkalten fügt man noch etwas Äther hinzu, versetzt dann mit Wasser, schüttelt unter Zusatz von Kochsalz tüchtig durch und trocknet die abgehobene ätherische Lösung des Esters über Kaliumkarbonat. Nach dem Verjagen des Äthers destilliert man den Rückstand im luftverdünnten Raume, wobei man den Ester schon bei der zweiten Destillation analysenrein erhält.

Der Di-äthylester des primären Äthylamin-N-Oxychlorphosphins ist eine schwach gelb gefärbte

ölige Flüssigkeit, die bei 135° C und einem Druck von 25 mm konstant siedet. Er ist in Wasser ziemlich leicht löslich, ebenso in Äther, Alkohol, Chloroform, Petroläther und Benzol. Verdünnte Natronlauge und Salzsäure greifen nicht an.

Verbrennung.

0,2498 g Substanz gaben 0,2032 g H_2O und 0,3626 g CO_2.

Berechnet:	Gefunden:
C = 39,78 %	39,50 %
H = 8,84 %	9,10 %.

Phenolester des primären Äthylamin-N-Oxychlorphosphins.

$$C_2H_5NHPO\begin{cases}OC_6H_5\\OC_6H_5\end{cases}$$

11 g Phenol werden in einem Überschuss von 10 %iger Natronlauge gelöst und zu dieser Lösung unter guter Kühlung und häufigem Umschütteln in kleinen Portionen 20 g Äthylamin-N-Oxychlorphosphin hinzugegeben. Die Reaktion beendet man durch kurzes Erwärmen auf dem Wasserbade. Die Lösung muss immer alkalisch sein. Der Ester sammelt sich als dickes Öl am Boden des Gefässes an. In Äther aufgenommen, wird er im Scheidetrichter mehrere Male mit verdünnter Natronlauge durchgeschüttelt, um anhaftendes Phenol zu lösen.

Die abgehobene ätherische Lösung wird über Kaliumkarbonat getrocknet, der Äther entfernt und der Rückstand im luftverdünnten Raume destilliert.

Der Phenolester des primären Äthylamin-N-Oxychlorphosphins ist ein fast geruchloses und farbloses dickes Öl, das bei 205° C unter 11 mm Druck konstant siedet.

Er löst sich in Alkohol, Äther, Benzol, Chloroform und Petroläther. In Wasser ist er unlöslich und wird auch von verdünnten Säuren wie Basen nicht angegriffen.

Verbrennung.

0,2330 g Substanz gaben 0,1253 g H_2O und 0,5172 g CO_2.

Stickstoffbestimmung.

0,3208 g Substanz gaben 14,6 ccm feuchten N bei 18° C und 765 mm Barometerstand.

Berechnet:	Gefunden:
C = 60,65 %	60,38 %
H = 5,78 %	6,00 %
N = 5,05 %	5,37 %

Isobutylsulfophosphazoisobutylamin.

$$\begin{matrix} C_4H_9N \\ C_6H_9NH \end{matrix} \gg PS$$

Mentzel erhielt diese Verbindung aus dem zugehörigen N-Phosphinsulfid durch Abspalten der theoretisch nötigen Menge Amin. Die Phosphin-

sulfide zeigen die Eigenschaft, dass sie bei zu hoher Temperatur sich in anderer nicht aufgeklärter Weise zersetzen, und es ist deshalb angebracht, immer bloss 1—1,5 g Phosphinsulfid zu verarbeiten.

In einem kleinen Kölbchen wurden 1,35 g Isobutylamin-N-Phosphinsulfid mit kleiner freier Flamme erhitzt. Es destilliert alsbald Isobutylamin über. Die Abspaltung ist beendet, wenn der Rückstand im Kölbchen 1,0 g beträgt. Derselbe erstarrt alsbald und bildet dann strahlenförmig aneinander gelegte Kristalle.

Es ist besonders darauf zu achten, dass nur ganz reines, durchaus trocknes Phosphinsulfid verwandt wird.

Das unzersetzt gebliebene Phosphinsulfid trennt man von der neu gebildeten Verbindung durch mehrmaliges Umkristallisieren aus warmem Äther, in dem die Sulfophosphazo-Verbindung schwer löslich ist. Letztere scheidet sich alsbald in kleinen glänzenden Prismen ab.

Das Isobutylsulfophosphazosobutylamin ist in kaltem Äther schwer, in warmem dagegen ziemlich leicht löslich und kristallisiert aus demselben in kleinen stark lichtbrechenden monoklinen Prismen. Es schmilzt bei 150° C und löst sich in Alkohol, Chloroform, Benzol, Eisessig sowie Aceton leicht, in Petroläther fast gar nicht.

Verbrennung.

I. 0,2209 g Substanz gaben 0,1880 g H_2O und 0,3757 g CO_2.

II. 0,2854 g Substanz gaben 0,2416 g H_2O und 0,4858 g CO_2.

Stickstoffbestimmung.

0,2630 g Substanz gaben 31,7 ccm feuchten N bei 11° C und 764 mm Barometerstand.

Phosphorbestimmung.

0,2382 g Substanz gaben 0,1262 g $Mg_2P_2O_7$.

Schwefelbestimmung.

0,2382 g Substanz gaben 0,2686 g $BaSO_4$.

Berechnet:	Gefunden:	
	I.	II.
C = 46,6 %	46,38 %	46,42 %
H = 9,22 %	9,52 %	9,40 %
N = 13,59 %	13,89 %	
P = 15,05 %	14,76 %	
S = 15,53 %	15,48 %.	

Äthylsulfophosphazoäthylamin.

$$\begin{matrix} C_2H_5N \\ C_2H_5NH \end{matrix} \diagdown\!\!\!\rangle PS$$

2 g Äthylamin-N-Phosphinsulfid werden in einem Kölbchen mit freier Flamme erhitzt. Dasselbe schmilzt zu einer farblosen Flüssigkeit von intensiv gelber Farbe. Alsbald destilliert Äthylamin über. Die Abspaltung ist beendet, sowie der Rückstand im Kölbchen 1,5 g beträgt. Nach einiger Zeit erstarrt er zu einer festen Masse, die strahlenförmig von Kristallen durchsetzt ist. Dieser Rück-

stand wird in Äther aufgenommen und die ätherische Lösung filtriert. Aus dem Filtrate scheiden sich alsbald kleine glänzende Prismen aus, die aus heissem Äther zur weiteren Reinigung öfters umkristallisiert werden.

Das Äthylsulfophosphazoäthylamin bildet gut ausgebildete glänzende Prismen, die in kaltem Äther fast gar nicht, in heissem dagegen leicht löslich sind.

Es schmilzt bei 169° C und ist in Alkohol, Chloroform, Benzol, Eisessig und Azeton leicht, in Petroläther dagegen fast gar nicht löslich.

Verbrennung.

0,2606 g Substanz gaben 0,1748 g H_2O und 0,3020 g CO_2.

Stickstoffbestimmung.

0,1998 g Substanz gaben 31,4 ccm feuchten N bei 14° C und 762 mm Barometerstand.

Schwefelbestimmung.

I. 0,1661 g Substanz gaben 0,2534 g $BaSO_4$;
II. 0,1553 g Substanz gaben 0,2394 g $BaSO_4$.

Phosphorbestimmung.

0,1661 g Substanz gaben 0,1211 g $Mg_2P_2O_7$.

Berechnet:	Gefunden:	
C = 32,00 %	31,62 %	
H = 7,33 %	7,50 %	
N = 18,67 %	18,74 %	
	I	II
S = 21,33 %	20,75	21,18 %
P = 20,66 %	20,31 %.	

Propylsulfophosphazopropylamin.

$$\begin{matrix} C_3H_7N \\ C_3H_7NH \end{matrix}\!\!>\!PS.$$

1,2 g Propylamin-N-Phosphinsulfid werden in einem Kölbchen vorsichtig mit kleiner freier Flamme erhitzt. Es schmilzt zu einer farblosen Flüssigkeit, die schnell gelb gefärbt wird. Sogleich geht auch die Abspaltung vor sich. Sobald der Rückstand im Kölbchen nur noch 0,9 g wiegt, ist die Abspaltung beendet. Nach dem Erkalten liegt eine gelbliche feste kristallinische Masse vor, die in Äther gelöst und filtriert wird. Aus dem Filtrate scheiden sich alsbald kleine Prismen ab, die zwecks Reinigung des öftern aus Äther umkristallisiert werden.

Propylsulfophosphazopropylamin bildet äusserst glänzende kleine Prismen, die in kaltem Äther nur schwer, in heissem dagegen leicht löslich sind. Schmelzpunkt 152 ° C. Es löst sich ausserdem noch in Alkohol, Benzol, Chloroform und Eisessig. In kaltem Petroläther ist es so gut wie unlöslich.

Verbrennung.

0,1538 g Substanz gaben 0,1181 g H_2O und 0,2272 g CO_2.

Stickstoffbestimmung.

0,1876 g Substanz gaben 24,75 ccm feuchten N bei 12 ° C und 764 mm Barometerstand.

Schwefelbestimmung.

0,1682 g Substanz gaben 0,2180 g $BaSO_4$.

Berechnet:	Gefunden:
C = 40,45 %	40,25 %
H = 8,43 %	8,59 %
N = 15,73 %	15,88 %
S = 17,98 %	17,8 %.

Amylsulfophosphazoamylamin.

$$\begin{matrix} C_5H_{11}N \\ C_5H_{11}NH \end{matrix}\!\!>\!P\,S.$$

1,65 g Amylamin-N-Phosphinsulfid werden in einem Kölbchen über kleiner freier Flamme erhitzt. Es erfolgt ein Farbenumschlag von gelb über grün in rot und dann wieder in gelb. Alsdann beginnt auch die Abspaltung des Amylamins. Sobald der Rückstand im Kölbchen 1,2 g beträgt, ist der Vorgang beendet. Nach dem Erkalten wird die ziemlich fest und kristallinisch gewordene Masse in warmem Äther aufgenommen und filtriert. Bei dem Verdunsten des Äthers scheiden sich nadelförmige Kristalle neben harzigen oder öligen Bestandteilen aus. Auf einem Tonteller gestrichen, bleiben die Kristalle zurück, die des öftern aus warmem Äther umkristallisiert werden.

Amylsulfophosphazoamylamin kristallisiert in breiten Nadeln, die bei 90 ° C schmelzen. Es löst sich von den bisher dargestellten aliphatischen Sulfophosphazoverbindungen am leichtesten in Äther.

Verbrennung.

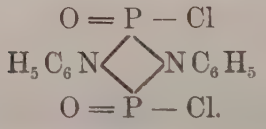
0,2256 g Substanz gaben 0,2037 g H_2O und 0,4252 g CO_2.

Stickstoffbestimmung.

0,1480 g Substanz gaben 13,9 ccm feuchten N bei 13° C und 766 mm Barometerstand.

Berechnet:	Gefunden:
C = 51,28 %	51,4 %
H = 9,83 %	10,1 %
N = 11,9 %	11,3 %.

Oxyphosphazobenzolchlorid.



Trotz vielfach abgeänderter Versuche gelang es mir nicht, eine vollständig zuverlässige Methode zur Darstellung dieser schon in der Einleitung beschriebenen Verbindung zu finden. Es liegt dies offenbar nur an der Schwierigkeit, während der ganzen Zeit die Temperaturen genau einzuhalten.

Des öftern erhielt ich die Verbindung nach folgender Methode, die im ganzen nicht viel von der von Nathanson angegebenen abweicht.

43 g durchaus trocknes gepulvertes salzsaures Anilin und 55 g Phosphoroxyochlorid, d. h. 1 Molekül $C_6H_5NH_2HCl$ auf 1,08 Molekül $POCl_3$

werden in einem Kolben von 250 ccm Inhalt gebracht und mit einem 60 cm langen Steigrohr verschlossen, das oben ein Chlorkalciumrohr trägt, um den Zutritt von Feuchtigkeit zu vermeiden.

Das Kölbchen wird alsdann im Ölbade

24 Stunden auf 120°
15 „ „ 150°
15 „ „ 180°
24 „ „ 210° C erhitzt.

Die Temperaturen sind genau einzuhalten und ist besonders darauf zu achten, dass die Temperatur anfangs nicht über 120° hinausgeht und 210° am Ende nicht übersteigt.

Die noch flüssige Masse wird nun in kaltes Wasser gegossen und auf dem Wasserbade ausgekocht, um das gebildete Anilin-N-Oxychlorphosphin zu zerstören. Es hinterbleibt ein graues, kaum backiges Pulver, das, sorgfältig getrocknet, am Rückflusskühler mit Benzol mehrmals ausgekocht wird. Die Benzollösung wird abgegossen und filtriert. Aus derselben scheiden sich nach längerem Stehen harte, fest an den Wandungen des Gefässes haftende Kristalle ab. Diese werden zu Pulver zerrieben und mit Alkohol gewaschen. Analysenrein erhält man es durch Umkristallisieren aus einem Gemenge von Chloroform und Äther in schönen weissen Prismen.

Verbrennung.

I. 0,2143 g Substanz gaben 0,0594 g H_2O und 0,3217 g CO_2;

II. 0,2307 g Substanz gaben 0,0665 g H_2O und 0,3472 g CO_2.

Stickstoffbestimmung.

0,2132 g Substanz gaben 15,35 ccm feuchten N bei 14° C und 746 mm Barom.

Chlorbestimmung.

I. 0,1838 g Substanz gaben 0,1456 g AgCl;
II. 0,1548 g Substanz gaben 0,1267 g AgCl.

Phosphorbestimmung.

0,1553 Substanz gaben 0,0987 g $Mg_2P_2O_7$.

Berechnet:	Gefunden:	
	I.	II.
C = 41,44 %	40,94 %	41,04 %
H = 2,88 %	3,1 %	3,22 %
N = 8,06 %	8,38 %	
Cl = 20,46 %	20,22 %	20,24 %
P = 17,86 %	17,705 %.	

Das Oxyphosphazobenzolchlorid ist in Äther unlöslich, in Chloroform ziemlich leicht, in Alkohol, Benzol und Eisessig schwer löslich.

Aus einem Gemenge von Chloroform und Äther kristallisiert es in schönen weissen Prismen, aus Alkohol in kleinen farblosen, glänzenden Nadeln. Durch längeres Erhitzen mit absolutem Alkohol wird es zersetzt.

Dass sich das Oxyphosphazobenzolchlorid auch aus dem primären Anilin-N-Oxychlorphosphin bildet, wird durch folgenden Versuch bewiesen.

20 g reines gepulvertes Anilin-N-Oxychlorphosphin wurden in ein Kölbchen gebracht, das mit einem kurzen Steigrohr, welches oben ein Chlorkalciumrohr trug, verschlossen war. Das Kölbchen wurde nun im Ölbade

15 Stunden auf 150°
15 „ „ 180°
20 „ „ 210° C erhitzt.

Der harzige Inhalt, in Wasser gegossen, wurde auf dem Dampfbade ausgekocht. Das unverändert gebliebene primäre N-Oxychlorphosphin zersetzt sich, und es hinterbleibt ein krümeliges grauweisses Pulver, das, auf ein Filter gebracht, mit verdünnter Natronlauge ausgelaugt wurde. Das Filtrat gibt auf Zusatz von Salzsäure einen weissen Niederschlag, der als die sekundäre Anilin-N-Phosphinsäure

$$(C_6H_5NH)_2POOH$$

erkannt wurde.

Der Rückstand auf dem Filter wurde gut getrocknet und am Rückflusskühler mit wasserfreiem Benzol mehrmals ausgekocht. Das gebildete Oxyphosphazobenzolchlorid geht in Lösung, während neben harzigen Produkten eine grosse Menge gebildetes Oxyphosphazobenzolanilid zurückbleibt, das leicht rein zu erhalten ist.

Aus der Benzollösung kristallisiert das Oxyphosphazobenzolchlorid, wie oben, und wird nach dem Waschen mit Alkohol aus Chloroform und Äther rein erhalten. — Bei den oft wiederholten Versuchen

erhielt ich aus 20 g Anilin-N-Oxychlorphosphin 0,2 bis 0,3 g Oxyphosphazobenzolchlorid und ungefähr 9 g Oxyphosphazobenzolanilid neben sekundären Anilin-N-Oxychlorphosphin und unverändert gebliebenem primären Anilin-N-Oxychlorphosphin.

Dieser Versuch lässt deutlich erkennen, dass das Oxyphosphazobenzolchlorid den Übergang vom primären Anilin-N-Oxychlorphosphin zum Oxyphosphazobenzolanilid bildet:

I. $C_6H_5NHPOCl_2 = C_6H_5N:POCl + HCl$

II. $C_6H_5N:POCl + C_6H_5NHPOCl_2 = POCl_3 + C_6H_5N:PO \cdot C_6H_5NH.$

Die Bildungsweise des Oxyphosphazobenzolchlorids direkt aus dem salzsauren Anilin und Phosphoroxychlorid dürfte nun nach obigem so aufgeklärt sein, dass die Reaktion in 2 Phasen verläuft, indem das primäre N-Oxychlorphosphin als Zwischenprodukt auftritt.

I. $C_6H_5NH_2, HCl + POCl_3 = C_6H_5NHPOCl_2 + 2HCl$

II. $C_6H_5NHPOCl_2 = C_6H_5N:POCl + HCl.$

Versuche zur Darstellung eines Oxyphosphazoisobutylchlorids.

$C_4H_9N:POCl.$

Erhitzt man 5 g salzsaures Isobutylamin mit 9 g Phosphoroxychlorid (1 Mol. salzs. Amin auf 1 Mol. $POCl_3$) 12 Stunden auf 120° C, so kann

die Bildung von prim. Oxychlorphosphin nachgewiesen werden. Erhitzt man dann weiter 12 Stunden auf 150°, so tritt Verharzung ein. Bei Zusatz von wenig Verteilungsmittel, wie wasserfreies Xylol, wurde die Verharzung nicht aufgehalten, während zuviel Xylol eine weitere Zersetzung des prim. N-Oxychlorphosphins verhinderte.

Eine Abspaltung von Salzsäure aus dem prim. Oxychlorphosphin durch Erhitzen desselben im zugeschmolzenen Rohre auf 140° konnte allerdings festgestellt werden. Die zurückgebliebene Substanz war aber zum Teil verkohlt, zum andern Teil bestand sie noch aus prim. N-Oxychlorphosphin.

Trotz mehrfacher Versuche und mannigfaltiger Abänderung derselben gelang es nicht, oben genannte Verbindung zu erhalten.

Pentahydroxylphosphorsäuretrianilid.

$$(C_6H_5NH)_3P\begin{matrix}OH\\OH\end{matrix}$$

Diese von E. Silberstein[1]) erhaltene Verbindung durch Erhitzen von Oxyphosphazobenzolanilid mit dem doppelten Volum. Alkohol, Wasser oder verdünnter Natronlauge im zugeschmolzenen Rohre wurde von mir nicht wieder erhalten. Ich erhielt ebenfalls bei Anwendung von Natronlauge im Rohre einen Kristallbrei von dünnen Nadeln,

[1]) Inaug.-Diss. Rostock 1896, S. 28.

die, durch öfteres Umkristallisieren aus Alkohol gereinigt, bei 212 ° C schmolzen.

Die Analysen trafen alle auf das Orthophosphorsäuretrianilid zu.

Verbrennung.

I. 0,2100 g Substanz gaben 0,109 g H_2O und 0,5125 g CO_2;

II. 0,1747 g Substanz gaben 0,0905 g H_2O und 0,4266 g CO_2.

Kohlenstoffbestimmung nach Messinger.

III. 0,1508 g Substanz gaben 0,3698 g CO_2;

IV. 0,1526 g Substanz gaben 0,3748 g CO_2.

Stickstoffbestimmung.

I. 0,2048 g Substanz gaben 22,5 ccm feuchten N bei 12 ° C und 762 mm Barom.;

II. 0,2305 g Substanz gaben 25,3 ccm feuchten N bei 14 ° C und 764 mm Barom.

III. 0,2432 g Substanz gaben 25,6 ccm feuchten N bei 15,5 ° C und 756 mm Barom.

Berechnet:		Gefunden:			
Ortho-Verb.	Penta-Verb.	I.	II.	III.	IV.
C = 66,87 %	63,34 %	66,56 %	66,60 %	66,88 %	66,98 %
H = 5,57 %	5,89 %	5,80 %	5,795 %		
N = 13,005 %	12,31 %	13,19 %	13,125 %	13,21 %.	

Auch aus dem Trianilin-N-Phosphinoxyd erhielt ich das Pentahydroxylphosphorsäuretrianilid nicht. Es wurde hierzu folgender Versuch ausgeführt.

5 g fein gepulvertes Orthophosphorsäuretrianilid wurden mit 30 g 10 %iger Natronlauge in einem Rohre eingeschlossen, 6 Stunden auf 150° erhitzt. Nach dem Erkalten war deutlich sichtbar, dass noch keine Einwirkung stattgefunden hatte. Nach weiterem 6stündigen Erhitzen auf 160° war eine teilweise Reaktion eingetreten. Die Untersuchung ergab, dass sich ein Teil des Orthophosphorsäuretrianilides in das Na-Salz der sek. Anilin-N-Phosphinsäure umgesetzt hatte.

Es ist daher anzunehmen, dass die Reaktion nach folgender Gleichung verlief:

$$(C_6H_5NH)_3PO + NaOH = C_6H_5NH_2 + (C_6H_5NH)POONa.$$

Freies Anilin war ebenfalls als vorhanden nachgewiesen.

Die Molekulargrösse der aliphatischen und aromatischen Oxy- und Sulfophosphazoverbindungen.

Eine sehr interessante Aufgabe war es, die Frage der Molekulargrösse der aromatischen und aliphatischen Oxy- und Sulfophosphazoverbindungen zu lösen.

Nachdem bereits Kärsten[1]) im Jahre 1895 die Vermutung ausgesprochen hatte, dass die Sulfophosphazoverbindungen der aromatischen Reihe doppelte oder mehrfache Molekulargrösse besässen, war es zuerst Silberstein[2]) im Jahre 1896, der sich mit der Lösung dieser Frage beschäftigte.

Zur Untersuchung benutzte er das von ihm selbst dargestellte Oxyphosphazobenzolanilid

$$C_6H_5N=PO-C_6H_5NH.$$

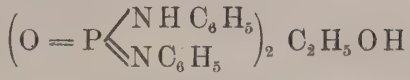
Schon der überaus hohe Schmelzpunkt dieser Verbindung (357° C) und ihre Unlöslichkeit in allen gebräuchlichen Lösungsmitteln liessen die Vermutung nahe liegen, dass dem Oxyphosphazobenzolanilid eine doppelte oder mehrfache Molekulargrösse zukäme. Silberstein entschied sich für doppelte Molekulargrösse, indem er einen vier-

[1]) Inaug.-Diss. Rostock 1895.

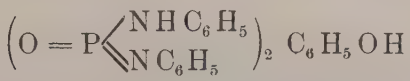
[2]) Inaug.-Diss. Rostock 1896.

gliedrigen Ring, durch 2 N- und 2 P-Atome gebildet, zu Grunde legte.

Als Beweis für die Richtigkeit dieser Annahme müssen Aufspaltungsprodukte des Oxyphosphazobenzolanilids gelten, die er durch Einwirkung von Äthylalkohol oder Phenol erhalten hatte, denen die Formel:

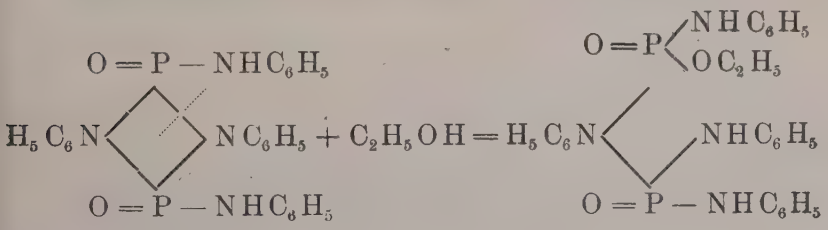


resp.

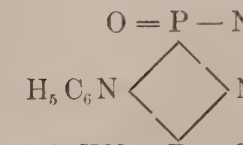


zukam.

Es war also ein Ringschluss gelöst und die zwei so freigewordenen Affinitäten einerseits durch H, andererseits durch ($-OC_2H_5$) abgesättigt worden nach folgender Gleichung:



Durch Einwirkung von zwei Molekülen Alkohol auf das Doppelmolekül wurde der Ring an zwei Stellen gespalten und so der Äthyl- oder Phenylester der sekundären Anilin-N-Phosphinsäure erhalten.

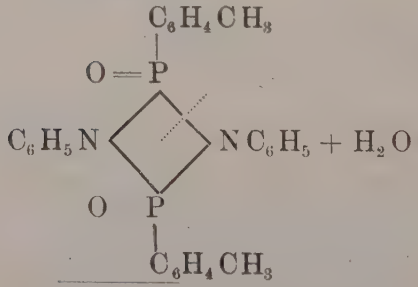


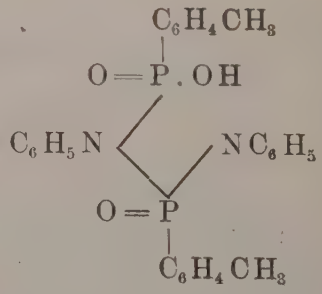
$$= 2\,(C_6H_5NH)_2POOC_2H_5.$$

Ein Jahr später gelang es Danziger[1]) durch Einwirkung von salzsaurem Anilin resp. Toluidin auf Monomethylanilin-N-Oxychlorphosphin Oxyphosphazoverbindungen zu erhalten, die sich durch leichte Löslichkeit in Eisessig, wobei keine Zersetzung eintrat, auszeichneten, und so eine Molekulargewichtsbestimmung nach der Gefriermethode zuliessen. Die Resultate dieser Bestimmungen deckten sich mit der Annahme Silbersteins.

Das Tolyloxyphosphazobenzol, in geeigneter Weise mit Natronlauge behandelt, gibt nach Rehse[2]) ein Anlagerungsprodukt von 1 Mol. Wasser und 2 Mol. $C_6H_4CH_3PO \cdot NC_6H_5$, ein Beweis für die doppelte Molekulargrösse des Tolyloxyphosphazobenzols.

In den viergliedrigen Ring hat durch Einwirkung von Natronlauge eine einfache Ringsprengung stattgefunden





[1]) Inaug.-Diss. Rostock 1897.

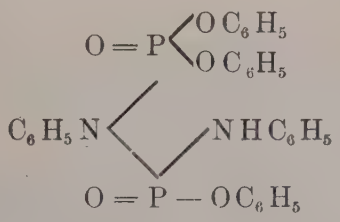
[2]) Inaug.-Diss. Rostock 1898.

Einen weiteren Beweis für die doppelte Molekulargrösse der aromatischen Oxyphosphazoverbindungen lieferte Securius[1]) auf experimentellem Wege, indem er eine ganze Reihe von Äthyl- und Phenylderivaten der höheren Homologen des Oxyphosphazobenzolanilids darstellte.

Auch die Untersuchungen von Nathanson[2]) bestätigten die Annahme der doppelten Molekulargrösse der Oxyphosphazoverbindungen.

Das von ihm dargestellte Oxyphosphazobenzolchlorid eignete sich durch seine Löslichkeit in Eisessig, aus dem es unverändert wieder erhalten werden konnte, zu einer Molekulargewichtsbestimmung nach der Raoultschen Methode, deren Resultate die doppelte Molekulargrösse ergaben.

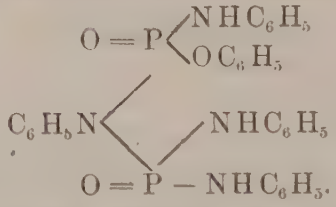
Experimentell gelang es ihm, aus dem Oxyphosphazobenzolchlorid durch Einwirkung von Phenolnatrium auf dasselbe unter gleichzeitiger Substitution der Cl-Atome eine Verbindung zu erhalten von der Konstitution:



[1]) Inaug.-Diss. Rostock 1898.

[2]) Inaug.-Diss. Rostock 1893.

analog dem Phenylderivat des Oxyphosphazobenzol-anilides



Ebenso ist die Existenz des Oxyphosphazo-Para-Toluoltoluidchlorids

$$C_7H_7N:POCl + C_7H_7N:PONHC_7H_7$$

als komplexe Verbindung nur dann zu erklären, wenn man die doppelte Molekulargrösse annimmt.

Diese ganze Reihe von Tatsachen lassen kaum einen Zweifel zu, dass sowohl den aromatischen Oxy- wie Sulfophosphazoverbindungen doppelte Molekulargrösse zukommt.

Eine zweite Frage ist die, ob sich die von Mentzel[1]) und mir dargestellten aliphatischen Oxy- und Sulfophosphazoverbindungen ebenso verhalten.

Auf einem ähnlichen Wege, wie bei den aromatischen Verbindungen, den Beweis zu führen, gelang leider nicht, denn ein Aethyl- oder Phenylderivat einer aliphatischen Oxyphosphazoverbindung, analog der von Silberstein und Securius erhaltenen, konnten nicht dargestellt werden.

Es musste deshalb versucht werden, durch Molekulargewichtsbestimmungen zum Ziele zu gelangen. Zunächst wurden solche mit Hülfe der Gefrierpunktsmethode nach Raoult ausgeführt und lieferten folgende Daten:

[1]) Inaug.-Diss. Rostock 1903.

Molekulargewichts-Bestimmungen durch Gefrierpunktserniedrigung.

Berechnung nach der Formel $M = \frac{K \cdot 100 \cdot S}{E \cdot L.}$

Lösungsmittel	Substanz S	Menge des Lösungsmittels L	Temperaturerniedrigung E	Molekulargewicht M
I. Isobutyloxyphosphazoisobutylamin. $(C_4H_9N)(C_4H_9NH)\rangle PO = 190.$				
Eisessig [1]	0,528	27,363	0,385	195,8
	0,745	„	0,575	188,95
	0,533	28,049	0,360	205,75
II. Propyloxyphosphazopropylamin. $(C_3H_7N)(C_3H_7NH)\rangle PO = 162.$				
Eisessig	0,2631	20,368	0,285	176,75
	0,5526	„	0,620	170,70
III. Isobutylsulfophosphazoisobutylamin. $(C_4H_9N)(C_4H_9NH)\rangle PS = 206.$				
Benzol [2]	0,2175	13,343	0,205	398,5
	0,3979	„	0,395	376,0

[1] Eisessig: Marke Kahlbaum, Konstante = 39.

[2] Benzol: wasserfrei, Konstante = 50.

Lösungsmittel	Substanz S	Menge des Lösungsmittels L	Temperaturerniedrigung E	Molekular-Gewicht M
IV. Propylsulfophosphazopropylamin. $(C_3H_7N)_2PS = 178.$				
Benzol	0,2370	20,000	0,170	348,5
V. Äthylsulfophosphazoäthylamin. $(C_2H_5N)_2PS = 150.$				
Benzol	0,2173	20,000	0,18	301,8
	0,5482	20,000	0,47	291,6
VI. Tert. Isobutylamin-N-Phosphinsulfid. $(C_4H_9NH)_3PS = 279.$				
Benzol	0,6507	15,000	0,640	339
	0,8797	15,000	0,850	345,85
	0,2962	13,600	0,275	396
VII. Tert. Propylamin-N-Phosphinsulfid. $(C_3H_7NH)_3PS = 237.$				
Benzol	0,3858	13,300	0,432	335,8
	0,5720	13,300	0,625	305,1

Lösungsmittel	Substanz S	Menge des Lösungsmittels L	Temperaturerniedrigung E	Molekulargewicht M

VIII. Äthylderivat des Oxyphosphazobenzolanilids.

$$\left(\begin{matrix}C_6H_5N\\C_6H_5NH\end{matrix}\!\!>\!PO\right)_2C_2H_5OH = 506.$$

Eisessig	0,2668	23,461	0,20	221,8
	0,3690	„	0,210	285,3
	0,4967	„	0,255	323,8

Das Isobutyloxyphosphazoisobutylamin sowie das Propyloxyphosphazopropylamin sind in Eisessig leicht löslich und scheiden sich unverändert wieder aus. Die ausgeführten Bestimmungen ergaben einfache Molekulargrösse.

Die aliphatischen Sulfophosphazoverbindungen hingegen lösen sich allerdings auch in genügender Weise in Eisessig, in der Nähe des Gefrierpunktes aber scheiden sie sich zum Teil wieder aus. Aus diesem Grunde mussten diese Verbindungen in Benzol gelöst werden, und ergaben die Bestimmungen doppelte Molekulargrösse.

Dieses von den Bestimmungen in Eisessig abweichende Resultat gab die Veranlassung, einige Phosphinsulfide in Benzol zu untersuchen. Mit Sicherheit ist anzunehmen, dass diese Phosphinsulfide einfache Moleküle sind, doch wurden auch hier 30—40 % mehr als die einfache Molekülzahl gefunden.

Wenn man nun in Berücksichtigung zieht, dass Benzol leicht zur Bildung komplizierter Moleküle Veranlassung gibt, so ist auf die letzten Bestimmungen kein zu grosses Gewicht zu legen.

Die Lösungsverhältnisse liessen es leider nicht zu, Oxy- und Sulfophosphazoverbindungen im selben Lösungsmittel zu untersuchen, und es war somit geboten, eine andere Methode anzuwenden.

Interessant ist das Verhalten des Äthylderivats des Oxyphosphazobenzolanilids in Eisessig. Herr Dr. Luxemburg[1]) fand die Hälfte des einfachen Molekulargewichts, das mit der Konzentration etwas zunahm. Von mir nochmals ausgeführte Bestimmungen hatten dasselbe Ergebnis. Dieses überraschende Resultat gab die Veranlassung, das Äthylderivat nochmals zu untersuchen und auch zu prüfen, ob dasselbe sich nicht in Eisessig verändert. Die Analysen ergaben aber keine abweichenden Resultate[2]).

[1]) Inaug.-Diss. Rostock, 1896, Seite 4.

[2]) I. Untersuchung des Äthylderivats.

Stickstoffbestimmung.

a) 0,2126 g Substanz gaben 20.0 ccm feuchten N bei 12° C und 761 mm Barometer.

b) 0,2533 g Substanz gaben 23.6 ccm feuchten N bei 12° C und 764 mm Barometer.

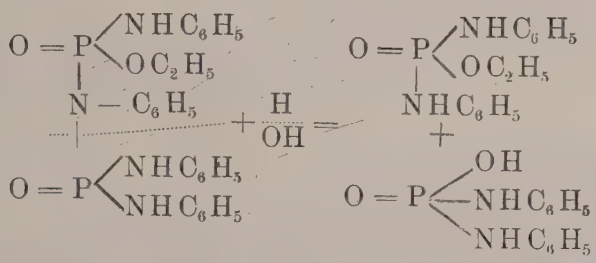
Chlorbestimmung.

a) 0,2557 g Substanz gaben 0,1102 g $Mg_2P_2O_7$.

b) 0,2372 g „ „ 0,1024 g $Mg_2P_2O_7$.

Berechnet:		Gefunden:	
für Äthylderivate:	für d. Trianilid:	I.	II.
N = 11,06 %	13,005 %	11,295 %	11,21 %
P = 12,25 %	9,598 %	12,005 %	12,03 %.

Eine Erklärung dieses Verhaltens wäre vielleicht darin zu suchen, dass hier eine hydrolytische Dissoziation vorliegt, indem das Äthylderivat beim Lösen in Eisessig sich unter Aufnahme von Wasser spaltet und zwar einerseits in die sekundäre Anilin-N-Phosphinsäure (M. G. = 258), andrerseits in dem Äthylester dieser Säure (M. G. = 282) nach der Gleichung:



Da aber für dieses Verhalten keinerlei Anhaltspunkte vorliegen, so ist das Wahrscheinlichste,

---

II. Äthylderivat in Eisessig gekocht und wieder ausgeschieden.

Stickstoffbestimmung.

a) 0,1432 g Substanz gaben bei 14° C und 766 mm Barometer 13,6 ccm feuchten Stickstoff.
b) 0,1282 g Substanz gaben bei 14,5° C und 764 mm Barometer 12,5 ccm feuchten N.

Phosphorbestimmung.

a) 0,182 g Substanz gaben 0,0817 g $Mg_2P_2O_7$.
b) 0,2088 g „ „ 0,0935 g $Mg_2P_2O_7$.

Berechnet:		Gefunden:	
für Äthylderivate:	für d. Trianilid:	I.	II.
N = 11,06 %	13,005 %	11,26 %	11,32 %
P = 12,25 %	9,598 %	12,50 %	12,48 %.

Die erhaltene Verbindung war in NaOH unlöslich (Beweis, dass keine Di-anilin-N-Phosphinsäure vorlag).

dass bei dem hohen Molekulargewicht die angewandte Menge zu gering war, während die Löslichkeit der Substanz die Anwendung einer grösseren Menge nicht zuliess.

Wie bereits schon erwähnt, waren es gerade die Löslichkeitsverhältnisse der aliphatischen Oxy- und Sulfophosphazoverbindungen, die eine genauere Untersuchung nach der Gefriermethode unmöglich machten. Es lag deshalb nahe, zur Siedemethode zu greifen, die für die Wahl des Lösungsmittels günstiger erschien.

Die nachfolgenden Bestimmungen wurden nach dem Verfahren von W. Landsberger[1]) ausgeführt, einer Methode, die trotz der Einfachheit des Apparates, in der Genauigkeit der Resultate nicht hinter der Beckmannschen Methode zurücksteht.

Ein besonderer Vorzug ist es, dass durch die Wahl der Thermometer die Umstellung desselben für ein anderes Lösungsmittel vermieden wird.

---

[1]) Ber. d. deutsch. chem. Ges. 31, 458 und Zeitschr. für anorg. Chemie 17, 422.

Molekulargewichts-Bestimmungen nach W. Landsberger,

berechnet nach der Formel: $M = \frac{100 \cdot S \cdot K}{D \cdot L}$

I. Lösungsmittel **Alkohol** [1])

Name	Formel und Mol.-Gewicht	Menge Substanz S	Menge des Lösungsmittels L	Beobachtete Temperatur-Erhöhung D	Gefundenes Mol.-Gewicht
Benzoesäure	$C_6H_5 \cdot COOH = 122$	1,2580	10,7	1,115	126,2
Isobutylsulfophosphazo-isobutylamin	$\begin{matrix} C_4H_9N \\ C_4H_9NH \end{matrix}\!\!\rangle PS = 206$	0,4516	11,9	0,22	201,85
Isobutyloxyphosphazo-isobutylamin	$\begin{matrix} C_4H_9N \\ C_4H_9NH \end{matrix}\!\!\rangle PO = 190$	0,3293	11,1	0,195	178,0
Propylsulfophosphazo-propylamin	$\begin{matrix} C_3H_7N \\ C_3H_7NH \end{matrix}\!\!\rangle PS = 178$	0,4230	11,5	0,265	162,4
Sulfophosphazo-Ortho-toluolchlorid	$C_7H_7N : PSCl = 217$	1,2230	18,2	0,21	374,4
		0,4777	10,4	0,145	397,1
		0,5613	10,6	0,155	399,7

[1]) 99,8 % Alkohol von C. A. F. Kahlbaum. Konstante = 11,5.

II. Lösungsmittel **Benzol**[2])

Name	Formel und Mol.-Gewicht	Menge Substanz S	Menge des Lösungsmittels L	Beobachtete Temperatur-Erhöhung D	Gefundenes Mol.-Gewicht
Isobutylsulfophosphazo-isobutylamin	C_4H_9N / C_4H_9NH > PS = 206	0,3685	17,9	0,140	392,6
		0,3900	12,4	0,210	399,9
Propylsulfophosphazo-propylamin	C_3H_7N / C_3H_7NH > PS = 178	0,3287	13,6	0,195	330,95
Äthylsulfophosphazo-äthylamin	C_2H_5N / C_2H_5NH > PS = 150	0,3083	11,8	0,240	290,65
Isobutyloxyphosphazo-isobutylamin	C_4H_9N / C_4H_9NH > PO = 190	0,3522	13,2	0,190	366,4
Sulfophosphazobenzolchlorid	C_6H_5N : PSCl = 189 (+ $^1/_2$ C_6H_6)	0,3785	16,2	0,175	360

[2]) Kristallisiertes thiophenfreies Präparat von C. A. F Kahlbaum. Konstante = 26,7.

III. Lösungsmittel **Chloroform** [1]).

Isobutylsulfophosphazo-isobutylamin	C_4H_9N / C_4H_9NH > PS = 206	0,6172	16,6	0,525	418,7
Tolyloxyphosphazo-benzol	C_7H_7 / C_6H_5N > PO = 229	0,3688	14,4	0,215	436
		0,3727	12,2	0,260	430

IV. Lösungsmittel **Aceton** [2]).

Isobutylsulfophosphazo-isobutylamin	C_4H_9N / C_4H_9NH > PS = 206	0,5394	8,9	0,320	316,3
		0,5394	17,2	0,200	319,3
		0,3942	9,8	0,185	363,1
		0 5570	9,4	0,255	390,8
	[3])	0,4844	10,5	0,220	368,0
Propylsulfophosphazo-propylamin	C_3H_7N / C_3H_7NH > PS = 178	0,3995	8,8	0,235	307,9
Tert. Isobutylamin-N-phosphinsulfid	C_4H_9NH / C_4H_9NH / C_4H_9NH > PS = 279	0,4590	9,2	0,275	303

[1]) Kahlbaumsches Präparat. Konstante = 36,6.
[2]) Gewöhnliches Aceton von Kahlbaum, SP 56—57°. Konstante = 16,7.
[3]) Kahlbaumsches Präparat, aus der Bisulfitverbindung nochmals fraktioniert.

Wie aus der Tabelle ersichtlich ist, ergaben die aliphatischen Oxy- und Sulfophosphazoverbindungen in Alkohol, aus dem sie unverändert wieder zu gewinnen waren, einfache Molekulargrösse, während ein Vertreter der aromatischen Sulfophosphazoverbindungen, das Sulfphosphazoorthotoluolchlorid, in Alkohol doppelte lieferte.

In Benzol und auch in Azeton hingegen gaben die aliphatischen Sulfo- und Oxyphosphazoverbindungen doppelte Molekulargrösse und ebenso in Chloroform das Isobutyloxyphosphazoisobutylamin.

Bemerkenswert ist noch, dass das Isobutylamin-N-Phosphinsulfid in Aceton einfache Molekulargrösse ergab.

Welche Schlüsse sind nun aus diesen Bestimmungen zu ziehen?

Um diese Frage beantworten zu können, ist es notwendig, des Verhalten der einzelnen Lösungsmittel zu erwähnen.

Eisessig für Gefrierpunktserniedrigungen wird von Beckmann[1]) als zuverlässig besonders empfohlen, ebenso Alkohol für Siedemethode. Beide zählen zu den nicht assoziierenden Lösungsmitteln.

Benzol ist nach Beckmann[2]) mit besonderer Vorsicht anzuwenden, ebenso wie das Chloroform, zählt es zu den assoziierenden Lösungsmitteln.

---

[1]) Zeitschr. für phys. Chemie II, 742.

[2]) Zeitschr. für phys. Chemie II, 742 und II, 437.

Aceton zählt Beckmann[1]) zu den nicht assoziierenden Lösungsmitteln, doch sind in der Literatur nur sehr wenig Bestimmungen in Aceton zu finden, und aus diesem Grunde erscheint die Annahme berechtigt zu sein, dass dasselbe als Lösungsmittel noch zu wenig untersucht ist, um ernste Berücksichtigung zu finden. Überdies ist Aceton das einzige Lösungsmittel mit dissoziierender Kraft, das nicht nach dem Wassertypus zusammengesetzt ist.

Nach Biltz[2]) wählt man zweckmässig ein Lösungsmittel mit dissoziierender Kraft, wenn es sich um Feststellung des einfachsten Molekulargewichts einer Substanz handelt, die zur Bildung komplizierter Moleküle neigt.

Aus diesen Gründen sind die Bestimmungen in Eisessig und Alkohol allein als einwandsfrei anzusehen.

Von diesem, den Erfahrungen angepassten Standpunkte ausgehend, ist es wohl berechtigt, als erwiesen anzusehen, dass den aliphatischen Oxy- und Sulfophosphazoverbindungen einfache Molekulargrösse zukommt, dieselben aber unter gegebenen Umständen zur Bildung komplexer Moleküle neigen.

---

[1]) Zeitschr. für phys. Chemie II, 457.

[2]) Heinr. Biltz. Die Praxis der Molekulargewichtsbestimmungen. Seite 98.

Für die einfache Molekulargrösse der aliphatischen Oxy- und Sulfophosphazoverbindungen spricht ferner ihr niedriger Schmelzpunkt, sowie ihre leichte Löslichkeit, während sich die aromatischen Oxy- und Sulfophosphazoverbindungen, die unstreitig sich aus Doppelmoleküle zusammensetzen, sich durch hohen Schmelzpunkt und weit geringeres Lösungsvermögen auszeichnen.

Die vorstehend beschriebenen Untersuchungen wurden im chemischen Laboratorium der Universität Rostock auf Anregung des Herrn Professor Dr. A. Michaelis ausgeführt.

Es ist mir eine angenehme Pflicht, meinem hochverehrten Lehrer, Herrn Professor Dr. A. Michaelis auch an dieser Stelle meinen herzlichsten Dank abzustatten für das der Arbeit entgegengebrachte Interesse und die mir bereitwilligst erteilten wertvollen Ratschläge.